

ИССЛЕДОВАНИЕ Н-АЛКАНОВ НЕФТЕЙ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

Н. М. СМОЛЬЯНИНОВА, В. А. КУЗНЕЦОВА, О. Б. ЗАКАРЛЮК

(Представлена научно-методическим семинаром органических кафедр
химико-технологического факультета)

Широкое применение *n*-парафинов в промышленности, синтез на их основе разнообразных продуктов, получивших распространение во всех областях народного хозяйства, выдвинуло вопрос об изучении *n*-парафинов нефтей на первый план, так как только на основе достоверных научных данных об углеводородном составе нефтяного сырья можно правильно, на научной основе вести его переработку.

Значительный научный интерес имеет интерпретация таких данных и с точки зрения генезиса нефти.

Настоящая работа посвящена исследованию *n*-парафиновых углеводородов нефтей Советского и Самотлорского месторождений Западной Сибири. Обе нефти относятся к нафтено-метановому типу. Преобладающими в их составе являются парафиновые углеводороды, среди которых значительная доля принадлежит алканам *n*-строения.

Краткая характеристика нефтей дана в табл. 1.

Исследованию подвергались узкие фракции, полученные с помощью атмосферно-вакуумной ректификации на установке АРН-2.

Количественное определение *n*-парафинов в бензиновых погонах проводилось методом адсорбции на молекулярных ситах СаА [1]; В более высококипящих фракциях — комплексобразованием с карбамидом из метано-нафтеновой части [2], полученной путем хроматографического разделения на силикагеле АСК.

Состав *n*-алканов легких погонов (до 200°C) определялся методом газожидкостной хроматографии [5] на хроматографе «Хром-2» с пламенно-ионизационным детектором. Для анализа использована капиллярная колонка длиной 100 м, диаметром 0,5 мм. Температура — 80°C. В качестве неподвижной фазы был выбран сквалан. Газ-носитель — азот.

Индивидуальный состав *n*-алканов фракций 200—250°C, 250—300°C, 300—350°C определялся на хроматографе «ЛХМ-7А» (*n*-парафины предварительно выделялись из метано-нафтеновой части фракций комплексобразованием с карбамидом и последующим разложением комплекса водой).

Для анализа выбрана высокотемпературная фаза — силиконовый эластомер Е-301, нанесенный на сферхром — 1 (фр. 0,25—0,34 мм) в количестве 10%; длина колонки 2 м, диаметр 4 мм. Хроматографирование проводилось в режиме программирования температуры от 170 до 300°C со скоростью 11 град/мин. Газ-носитель — гелий; детектор —

катарометр. Идентификация компонентов проводилась по эталонным веществам.

Во фракциях, кипящих выше 350°C, проводилось количественное определение содержания твердых углеводородов методом вымораживания из бензол-ацетон-толуольного раствора по ГОСТу 11244-65 и давалась их характеристика в отношении молекулярной массы и температуры плавления (табл. 2).

Результаты количественного определения *n*-парафинов в указанных фракциях советской и самотлорской нефтей представлены в табл. 3.

Из таблицы видно, что содержание *n*-парафинов в бензиновых погонах нефтей с увеличением пределов кипения фракций уменьшается с 48 и 47% до 29 и 27,7% соответственно для советской и самотлорской нефтей, причем бензины обеих нефтей практически не отличаются друг от друга по количеству *n*-алканов.

В целом содержание *n*-парафинов в дистиллятах н. к. — 200°C для нефтей довольно высокое.

Эти данные позволяют сделать заключение, что указанные погоны могут явиться хорошим сырьем для пиролиза и не пригодны для получения высококачественных карбюраторных топлив для современных двигателей.

Средние погоны (200—350°C) характеризуются также высоким содержанием *n*-парафинов — 18,0 и 19,4% соответственно для советской и самотлорской нефтей.

С точки зрения оценки средних фракций в качестве дизельных топлив значительное содержание *n*-алканов в них, с одной стороны, является благоприятным, так как должно увеличить цетановые числа, но, с другой стороны, присутствие *n*-алканов повышает температуру застывания дизельных топлив, что ограничивает их применение в зимнее время (вызывает необходимость частичной депарафинизации, причем *n*-парафины, выделяемые при этом, являются хорошим сырьем для синтеза СЖК, СЖС и белково-витаминного концентрата).

Во фракциях, кипящих выше 350°C, обеих нефтей содержание *n*-парафинов уменьшается (для фр. 350—450°C количество *n*-парафинов 11,3 и 11,0% соответственно для советской и самотлорской нефтей) по сравнению со средними погонами.

Таблица 1
Физико-химические характеристики нефтей
Советского и Самотлорского месторождений
[3, 4]

Наименование показателя	Значение для нефти	
	Советской	Самотлорской
Плотность, ρ_4^{20}	0,8362	0,8525
Молекулярная масса	193	213
Кинематическая вязкость при 50° С, сст	3,54	4,48
Температура застывания с термообработкой, °С	—18	—7 (50° С)
Давление насыщенных паров при 38° С, мм рт. ст.	162	145
Содержание парафина, %	3,27	3,64
Содержание силикагелевых смол, %	8,99	8,53
Содержание асфальтенов, %	0,55	0,71
Коксуемость, %	1,72	3,15
Содержание серы, %	0,69	0,95
Отгон, % вес (по ИТК)		
до 200° С....	30,8	28,8
до 300° С....	53,0	49,0

Таблица 2

Характеристика твердых парафинов тяжелых фракций нефтей

Пределы кипения, °С	Выход на нефть, %	Содерж. тверд. парафин. во фр., %	Содерж. н-парафин. в тверд. углеводородах, %	Молекул. масса н-парафин.	Темпер. плавл. н-парафин., °С
Советская нефть					
300—350	8,8	4,5	92,5	295	41,3
350—400	9,1	9,45	79,8	332	46,0
400—450	9,4	7,15	59,9	390	50,2
Остаток	21,8	5,9	—	—	52,0
Самотлорская нефть					
300—350	10,0	6,8	85,5	291	41,0
350—400	9,7	9,3	78,0	350	47,0
400—450	7,0	8,1	59,6	381	51,0
Остаток	28,7	5,5	—	—	53,0

Таблица 3

Содержание н-парафиновых углеводородов в нефтях Советского и Самотлорского месторождений

Пределы кипения фракций, °С	Нефти			
	Советская		Самотлорская	
	Выход фр. на нефть, %	Содерж. н-парафин., %	Выход фр. на нефть, %	Содерж. н-парафин., %
н. к. — 60	3,6	48,0	3,0	47,0
60 — 95	5,6	31,0	5,5	30,0
95 — 122	4,9	24,0	3,6	23,0
122 — 150	6,0	22,0	5,6	21,0
150 — 200	10,4	29,0	8,6	24,9
200 — 250	9,8	16,3	9,2	26,0
250 — 300	10,6	18,3	9,2	11,0
300 — 350	8,8	21,0	10,0	21,0
350 — 400	9,1	14,3	9,6	13,0
400 — 450	9,4	8,4	7,0	8,2
н. к. — 200	30,5	29,0	26,3	27,7
200 — 350	29,2	18,0	28,4	19,4
н. к. — 350	59,7	23,6	54,7	23,3
350 — 450	18,5	11,3	16,6	11,0
н. к. — 450	78,2	20,7	71,6	20,4

Эти фракции могут быть использованы в качестве сырья для каталитического крекинга с целью получения автомобильного бензина, богатого ароматикой и изопарафинами.

Результаты определения индивидуального состава *n*-парафинов в легких и средних фракциях нефтей представлены в табл. 4. Из таблицы видно, что в дистиллятной части (н.к. — 350°C) идентифицированы *n*-парафины с числом углеродных атомов от C₄ до C₂₂.

Для обеих нефтей характерно, что максимальное содержание *n*-парафинов расположено между C₅ и C₁₂. Максимальное количество *n*-парафинов для советской нефти приходится на C₅ (1,48%) и C₁₀ (1,45%), для самотлорской — на C₈ (1,15) и C₁₀ (1,29%).

Для средних фракций нефтей также характерны 2 максимума содержания *n*-парафинов: для советской — C₁₅ (0,99%) и C₁₉ (0,46%); для самотлорской — C₁₄ (0,62%) и C₁₇ (0,80%).

Минимумы содержания *n*-парафинов для советской нефти падают на C₉ (0,95%), C₁₂ (0,39%) и C₁₇ (0,29%), для самотлорской — на C₈ (0,75%), C₁₁ (0,097%) и C₁₇ (0,80%).

Для обеих нефтей характерно резкое снижение количества *n*-парафинов в области C₁₁—C₁₂, а затем небольшое их увеличение.

На основе этих данных были построены кривые распределения *n*-алканов в нефтях по числу атомов углерода в молекуле (рис. 1).

Максимальное содержание *n*-парафинов между C₅ и C₁₂ согласуется с данными Мартина, Уинтерса и Вильямса [6], которые указывают на два основных типа распределения *n*-алканов американских нефтей. Те же типы распределения были найдены в нефтях других частей света.

По первому типу кривая распределения имеет максимум, расположенный между C₅ и C₁₂. Довольно часто этот максимум соответствует C₆ или C₇.

Второй тип распределения встречается реже. Он был выявлен для *n*-алканов, содержащихся в нефтях только из кайнозойских отложений. В этом случае максимум кривой распределения перемещается к высшим членам *n*-алканового ряда между C₁₉ и C₂₅.

На основании этих двух типов распределения *n*-парафинов можно, вероятно, отнести нефти Советского и Самотлорского месторождений

Таблица 4

Распределение *n*-парафинов по числу атомов углерода в молекулах для фракций н. к. — 350°C нефтей Советского и Самотлорского месторождений

<i>n</i> -парафины	Выход на нефть, %	
	Советская	Самотлорская
C ₄ H ₁₀	0,06	0,10
C ₅ H ₁₂	0,89	1,48
C ₆ H ₁₄	1,03	1,37
C ₇ H ₁₆	1,15	1,03
C ₈ H ₁₈	1,17	0,75
C ₉ H ₂₀	0,95	1,39
C ₁₀ H ₂₂	1,28	1,46
C ₁₁ H ₂₄	0,89	0,09
C ₁₂ H ₂₆	0,39	0,33
C ₁₃ H ₂₈	0,57	0,55
C ₁₄ H ₃₀	0,53	0,62
C ₁₅ H ₃₂	0,99	0,61
C ₁₆ H ₃₄	0,86	0,57
C ₁₇ H ₃₆	0,29	0,80
C ₁₈ H ₃₈	0,35	0,69
C ₁₉ H ₄₀	0,46	0,49
C ₂₀ H ₄₂	0,39	0,39
C ₂₁ H ₄₄	0,27	0,28
C ₂₂ H ₄₆	0,20	0,09
Итого	12,79	12,62

к первому типу, так как из графика рис. 1 видно, что содержание высокомолекулярных твердых н-парафинов для обеих нефтей с увеличением числа атомов углерода в молекулах падает.

Отношение $C_{\text{неч.}}/C_{\text{чет.}}$ для советской и самотлорской нефтей равно соответственно 1,04 и 1,06, то есть н-парафины с нечетным количе-

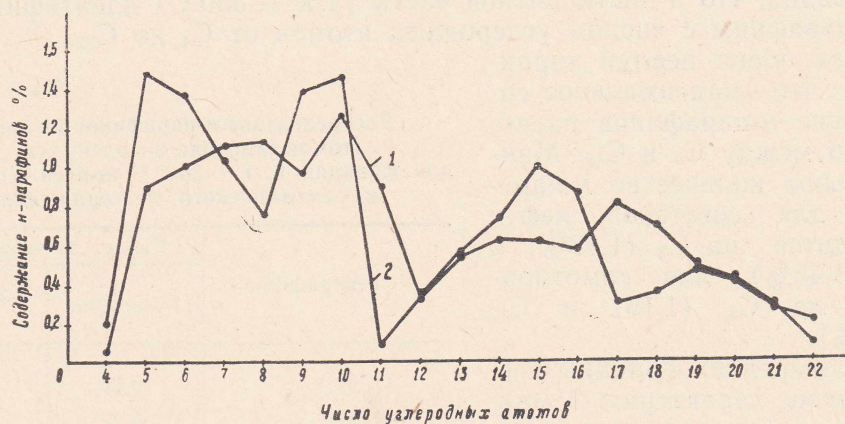


Рис. 1. Распределение н-парафинов по числу атомов углерода в молекулах для фракций н. к. — 350°С нефтей Советского и Самотлорского месторождений

1 — советская нефть; 2 — самотлорская нефть

ством атомов углерода несколько преобладают над н-парафинами с четным числом атомов углерода.

Выводы

1. Определено содержание н-парафинов в нефтях Советского и Самотлорского месторождений и установлено, что обе нефти имеют почти одинаковое их количество (20,7% и 20,4% соответственно).

2. Методом ГЖХ установлено присутствие в легких и средних фракциях нефтей н-алканов от C_4 до C_{22} .

3. Результаты изучения индивидуального состава н-парафинов позволили установить характер распределения в зависимости от числа углеродных атомов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Н. Квитковский, В. В. Грушецкая. «Химия и технология топлив и масел», 1962, № 3, стр. 37.
2. Руководство по анализу нефтей. Под ред. А. И. Богомолова, Л. И. Хотынцева. Л., «Недра», 1966.
3. С. И. Смольянинов, Н. М. Смольянинова, К. К. Страмковская. Вопросы химии. Вып. 26, Томск, изд-во ТГУ, 1969, стр. 22.
4. Н. М. Смольянинова, С. И. Смольянинов, Л. Е. Александрова, В. К. Журба, В. Б. Орловский. Известия ТПИ, т. 253, 1976. Томск, изд-во ТГУ.
5. Э. К. Брянская, З. К. Оленина, Ал. А. Петров. В кн.: Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных. М., «Наука», 1969, стр. 7.
6. М. А. Бестужев. В кн.: Органическая геохимия. Вып. 2, М., «Недра», 1970.